

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-012237

(43) Date of publication of application : 14. 01. 2000

(51) Int. Cl.

H05B 33/26  
H05B 33/10

(21) Application number : 10-179216

(71) Applicant : NEC CORP

(22) Date of filing : 25. 06. 1998

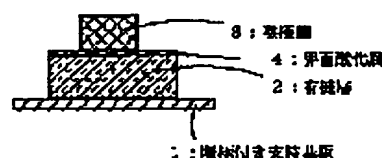
(72) Inventor : TANAKA TAIZO

## (54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY ELEMENT

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress mass transfer caused by ionization and provide element structure with high rectifying characteristics by stacking an organic layer between a cathode and an anode, depositing an oxide between the cathode and the organic layer, then depositing aluminum.

SOLUTION: An interface oxide layer 4 containing oxygen is formed between an organic layer 2 which is an electron transport layer formed on an anode combined supporting substrate 1 and a cathode layer 3. A cathode material is preferable to be aluminum or an aluminum-lithium alloy. The thickness of the cathode layer is preferable to be 1000  $\text{\AA}$  or more. A process inserting a layer containing oxygen into between the cathode layer 3 and the organic layer 2 is preferably conducted in such a way that the organic layer 2 is exposed to an atmosphere containing a moisture of 10 ppm or less and having an oxygen concentration of 90% or more, then the cathode 3 is formed, or the element is sealed in an atmosphere having an oxygen concentration of 50% or more. The thickness of the oxide layer realizing an adiabatic effect is about 10  $\text{\AA}$ ;



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25. 06. 1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03. 02. 2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12237

(P2000-12237A)

(43)公開日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H05B 33/26

H05B 33/26

Z 3K007

33/10

33/10

審査請求 有 請求項の数4 OL (全11頁)

(21)出願番号

特願平10-179216

(22)出願日

平成10年6月25日(1998.6.25)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 田中 泰三

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB05 AB06 AB17 BA06

CA01 CB01 DA00 DB03 EA04

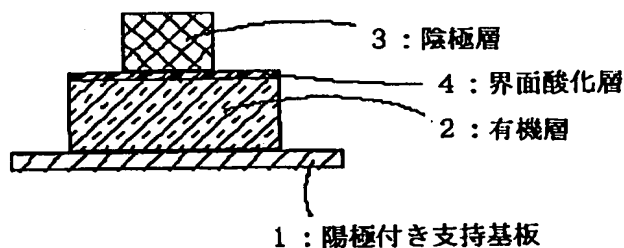
EB00 FA01 FA03

(54)【発明の名称】 有機電界発光表示素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 有機電界発光表示素子が完全なダイオード特性を持たない場合、選択画素以外にも周辺部で発光してしまうことになり、コントラスト低下の要因、画素欠陥の要因となる。

【解決手段】 陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行う有機電界発光表示素子において、陰極と有機層との間に、酸素を含有する層を挿入した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子において、前記陰極と前記有機層との間に、酸素を含有する層を挿入したことを特徴とする有機電界発光表示素子。

【請求項 2】 前記陰極層の厚みを 1000 Å 以下に成膜した請求項 1 記載の有機電界発光表示素子。

【請求項 3】 前記陰極材料がアルミニウムとリチウムの合金によって構成されている請求項 1 または 2 に記載の有機電界発光表示素子。

【請求項 4】 陰極材料がアルミニウムであり、アルミニウムの膜厚が 500 Å 以上 1500 Å 以下である請求項 3 記載の有機電界発光表示素子。

【請求項 5】 陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法において、前記陰極と前記有機層との間に、酸素を含有する層を挿入することを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法。

【請求項 6】 前記陰極と前記有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程が、沸点 2000℃ 以下の酸化物を抵抗加熱法にて 100 Å 以下成膜することにより行われる請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 前記陰極と前記有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程が、有機層形成後に水分が 10 ppm 以下、かつ酸素濃度 90% 以上の雰囲気下に曝した後に陰極を形成することにより行われる請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】 前記陰極と前記有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程が、素子を酸素濃度 50% 以上の雰囲気中で封止することにより行われる請求項 5 記載の方法。

【請求項 9】 前記陰極成膜時の蒸発速度が 15 Å/s 以上 30 Å/s 以下である請求項 5 記載の方法。

【請求項 10】 陰極材料がアルミニウムであり、アルミニウムの成膜速度が 20 Å/s である請求項 5 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、蛍光能を有する発光層内で再結合し、励起状態から失活する際に光を放射する現象を利用して発光させる有機電界発光表示素子、ならびにこの有機電界発光表示素子を製造する方法

に関する。

## 【0002】

【従来の技術】有機電界発光表示素子（以下、「有機 EL 素子」と略記する）は、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、蛍光能を有する発光層内で再結合し、励起状態から失活する際に光を放射する現象を利用する発光素子である。このように有機 EL 素子は、電気エネルギーを光エネルギーに変換する自発光型の表示デバイスとして広く利用される可能性を秘めているに止まらず、有機層の膜厚が 1 μm 以下という特徴を生かした、従来にはない薄型表示装置としての可能性をも秘めており、近年、活発な研究開発が進められている。

【0003】このような性質を持つ有機 EL 素子を複数個集合させ、それぞれを画素とするマトリクス型ディスプレイとしては、平行な電極を直交させてなるパッシブマトリクス型や、平行な画素に薄膜トランジスタ（TFT）などを設けてなるアクティブマトリクス型を挙げることができる。

【0004】図 1 は、有機 EL 素子が単純マトリクスである場合の概略平面図である。図のように、同一支持基板上にライン電極である陽極層とコラム電極である陰極層とが互いに直角に交差しており、この交差部が 1 画素を形成していることになる。このようなパネルに制御回路、駆動回路を配することによって、ディスプレイやその他表示装置として使用可能となる。さらに、各交差部を赤、青、緑と各色毎に塗り分けると、フルカラーディスプレイやマルチカラーディスプレイ用として構成することもできる。

【0005】有機 EL 素子は、上述のように、陽極より注入された正孔と、陰極から注入された電子との再結合によって発光する現象を利用するものである。

【0006】図 2 はこの発光過程を模式的に示したエネルギーダイアグラム図である。陽極から正孔注入層へ、陰極から電子輸送層へ正孔、電子がそれぞれ注入される過程において、その注入障壁は小さく、数ボルトの電圧印加で容易に注入されるように分子構造の設計がなされている。一方、逆バイアス印加時、すなわち陽極側を低電位に、陰極側を高電位になるよう極性を反転させた場合、陽極からの電子注入、陰極からの正孔注入は、図 2 から分かるように高い障壁となり、注入は理論的に困難となり、このような理由から、有機 EL 素子は一般にダイオード特性を持つと考えられてきた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし実際には、素子に逆バイアスを印加すると漏れ電流が観測されるが、その詳細な原因については未だ判明していない。ここで、ダイオード特性を持つ素子をマトリクス化した場合の電流パスを示したものを図 3 に示す。この場合、図のように、順方向を通るただ 1 回だけのパスが存在し、選択画素のみを発光させることができる。しかし、素子が完全

なダイオード特性を持たない場合、図4に示したような、逆方向を流れる電流パスが本来通るべき順方向電流以外にも流れることになる。したがって、選択画素以外にも周辺部で発光してしまうことになり、コントラスト低下の要因、画素欠陥の要因となりうる。

【0008】このような不具合に対して、特開平9-102395号公報には、陰極材料にアルミニウムを主体とする材料で解決する方法が示されている。しかし、この方法では十分再現性よく整流性を改善することができない。また、アルミニウムのみで構成される陰極の順方向特性は従来のマグネシウム-銀電極や、アルミニウム-リチウム電極よりも劣っていることから実用的であるとは言えない。

【0009】本発明者は、このような整流特性の不具合を解決する為、鋭意検討を行った結果、整流性と陰極材料、特に原子半径の小さいリチウムやナトリウムおよび銀などの相関性を見いだした。このような材料は、特にバイアス時にイオン化しやすい物質であり、陰極/電子輸送層界面での移動が整流特性に影響する。

【0010】本発明は、このようなイオン化に伴う物質移動を抑制し、整流特性に優れた素子構造ならびにその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子において、前記陰極と前記有機層との間に、酸素を含有する層を挿入したことを特徴とする。

【0012】好ましい陰極材料はアルミニウム、およびアルミニウム-リチウム合金である。また陰極層の厚みは好ましくは1000Å以下である。

【0013】本発明はさらに、上記の構成を有する有機電界発光表示素子を製造する方法を提供する。すなわち陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法において、前記陰極と前記有機層との間に、酸素を含有する層を挿入することを特徴とする。

【0014】陰極と有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程は、好ましくは沸点2000℃以下の酸化物を抵抗加熱法にて100Å以下成膜することにより行われる。

【0015】また陰極と有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程は、好ましくは有機層形成後に水分が10ppm以下、かつ酸素濃度90%以上の雰囲気下に曝した後に陰極を形成することにより、あるいは素子を酸素濃度50%以上の雰囲気中で封止することにより行わ

れる。

【0016】陰極成膜時の蒸発速度は、好ましくは15Å/sec以上30Å/sec以下である。陰極材料は、好ましくはアルミニウムであり、この場合、アルミニウムは20Å/secの成膜速度で成膜される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の有機電界発光表示素子は、簡単に一例を示すと、図5に示すように、陽極付き支持基板1上に設けられた電子輸送層である有機層2と陰極層3との間に、酸素を含有する界面酸化層を介在させることを特徴とする。

【0018】このような構成の有機電界発光表示素子を得る手段として、図6に示すように、酸化物からなる界面修飾層4'を電子輸送層である有機層2と陰極層3との界面に成膜すること、図7に示すように、有機層2形成後に酸素雰囲気にて1時間以上曝し、その後に陰極層3を形成すること、等が挙げられる。また図8に示すように、素子を覆うキャップ5を設け、そのガス充填領域6の封止ガスを酸素濃度50%以上のガスで構成することにより上記の構成とすることもできる。図9に示すように、陰極層3の膜厚は、好ましくは1000Å以下である。

【0019】本発明の第1の実施の形態においては、有機層と電子注入電極との界面に酸化物を挿入する。従来、有機EL素子の電子注入電極は特開平5-251185号公報や特開平4-230997号公報に記載のように、LiやCaもしくはMgなどの低仕事関数材料と、Al、In、Agなどの金属との混合物や合金からなっている。

【0020】しかし、これらの材料は有機物と比較して沸点が高く、真空中での成膜とはいうものの、500℃以上の温度を必要とする場合がほとんどである。したがって、有機層形成後に陰極を成膜する場合、少なくとも蒸発源からの輻射熱と蒸発粒のエネルギーの双方に曝されることになる。

【0021】特に、蒸発粒が基板上で凝結する際のエネルギーは、有機層にダメージを与えるだけでなく、陰極材料そのものの有機層内拡散へのエネルギーに転化される場合があり、図2のようなバンド構造をとることができなくなってしまう。このような傾向は、上記金属すべてに共通に発生するが、特にアルカリ金属では顕著である。このような蒸着に伴う拡散を防ぎ、素子の整流特性を向上、安定化するため本発明者は、酸化層が有効であり、この酸化層が蒸着粒凝結のエネルギーを断熱する効果があることを見いだした。

【0022】また、断熱効果をもたらす有効な酸化層の厚みは、10Å程度で発現し、これ以上であればよいが、酸化層が厚すぎると、有機EL素子自体の順方向での発光特性が悪化するため、100Å以下とすることが望ましい。この条件範囲内に酸化層の厚みをコントロー

ルするためには、100 Å以下の酸化層を抵抗加熱法などの手法によって膜厚を制御すればよく、さらに基板の温度上昇による素子への悪影響を考慮して、酸化物の沸点は300.0℃以下であることが望ましい。

【0023】また酸素雰囲気中にて1時間程度酸化させた場合には、酸化層厚みが10 Å程度となり、酸化層を形成したものと同様の効果が得られる。あるいは酸素封止ガスを素子の側面から入れ、界面を酸化させることが可能である。酸素ガスの純度は90%以上が望ましく、さらに99%以上であれば好適であり、ダークスポットを低減するためにも水分は10 ppm以下であることが望ましい。

【0024】アルミニウムのような金属膜を酸化させる場合、膜厚が薄いほど表面からの酸素導入が容易になり、酸化層形成もそれに伴い生成されていくために、できるだけ薄い方が好適であるが、電極の断線を考慮して500 Å以上とした方がより好適である。アルミニウムの成膜速度を上げると、蒸発源温度もそれに伴い上昇する。

【0025】アルミニウムは真空中に微量存在する酸素を取り込みながら蒸発するために、界面には酸化層を形成することになる。酸化層形成するための最低の成膜速度は約15 Å/secであるが、30 Å/sec以上の成膜速度になると、薄膜の構造が島状構造となり、空隙が大きくなるため異物混入の要因になりうる。したがって、成膜速度は15 Å/secから25 Å/secの範囲内が好適である。

【0026】本発明の有機EL素子の構造については、以下の4構造を挙げることができる。

- (1) 陽極/発光層/陰極
- (2) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- (3) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
- (4) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

また、本発明に係る有機EL素子に用いられる正孔輸送材料は特に限定されず、通常正孔輸送材料として使用される化合物であれば、いかなる化合物でも使用可能である。例えば、ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、スターバースト型分子等が挙げられる。

【0027】また、本発明に係る有機EL素子に用いられる電子輸送材料は特に限定されず、通常、電子輸送材料として使用されている化合物であればいかなる電子輸送材料でも使用可能である。例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ビス{2-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール}-m-フェニ

レン等のオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキシ金属錯体等を挙げることができる。さらに発光材料に使用される化合物としては、固体状態で蛍光を示すものであれば、各種のものを、もしくはそれらを混合したものを使用することができる。例えば、クマリン系、フタロペリノン系、ベンゾオキサゾリル系またはベンゾチアゾール系、金属キレート化オキシノイド化合物、スチルベン系化合物、ペリレン系化合物を挙げることができるがこの限りではない。

10 【0028】

【実施例】ここで、図6～図9にそれぞれ示した手法にしたがって酸化層を導入した実施例について説明する。

【0029】(実施例1) この実施例では、図6の手段が適用される。

【0030】透明ガラス基板上にITOを1000 Åとなるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は10 Ω/□であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。

20

【0031】次に、正孔輸送材料として、α-NPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)をタンタル製のボートに100 mg、また発光材料としてAlq3をタンタル製のボートに100 mgそれぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。

30

【0032】先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}$  Paの真空度となるまで排気し、到達した時点でα-NPDが入ったボートを加熱していった。α-NPDが蒸発速度3 Å/secの一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500 Å成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領でAlq3を成膜速度3 Å/sec、膜厚550 Å成膜し、有機層形成を終了した。

40

【0033】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボートを取り除き、代わりにアルミニウム、および酸化アルミニウムをそれぞれ別々のタングステン製ボートに1 gずつ入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}$  Paまで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったボートを加熱し、蒸発速度0.2 Å/secで安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、10 Åの膜厚となるまで成膜した。

50

【0034】次に、アルミニウムが入ったボートを加熱していき、成膜速度10 Å/secとなるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚3000 Åになったところで蒸着を終了し、I

TO/ $\alpha$ -NPD/ $Alq_3$ / $Al_2O_3$ / $Al$ 構造、発光エリア  $4\text{ mm}^2$  の素子を作製した (図 6)。

【0035】この素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1100\text{ }\mu\text{A}$ の電流が流れた。

【0036】また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $30\text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.8 \times 10^4$ であった。

【0037】(実施例2) 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を $GeO$ とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子に、ITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1300\text{ }\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $20\text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.8 \times 10^4$ であった。

【0038】(実施例3) 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を $SiO$ とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1300\text{ }\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $20\text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.8 \times 10^4$ であった。

【0039】(実施例4) 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を $GeO_2$ とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1600\text{ }\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $18\text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $8.8 \times 10^4$ であった。

【0040】(実施例5) 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を $SrTiO_3$ とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1300\text{ }\mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $9\text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $1.4 \times 10^5$ であった。

【0041】(実施例6) アルミニウムをアルミニウム-リチウム合金とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウム-リチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $10\text{ mA}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウム-リチウム合金層を陽極として15Vの電圧を印加すると $100\text{ pA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $1.0 \times 10^8$ であった。

【0042】(実施例7) アルミニウムをマグネシウム

と銀の2元同時蒸着膜とする以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、マグネシウム銀電極を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $8\text{ mA}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、マグネシウム銀電極を陽極として15Vの電圧を印加すると $130\text{ pA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $6.2 \times 10^7$ であった。

【0043】(実施例8) この実施例では、図7の手段が適用される。

【0044】透明ガラス基板上にITOを $1000\text{ }\text{\AA}$ となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は $10\text{ }\Omega/\square$ であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。

【0045】次に、正孔輸送材料として、 $\alpha$ -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン) をタンタル製のボートに $100\text{ mg}$ 、また発光材料として $Alq_3$ をタンタル製のボートに $100\text{ mg}$ それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点で $\alpha$ -NPDが入ったボートを加熱していった。 $\alpha$ -NPDが蒸発速度 $3\text{ }\text{\AA}/\text{sec}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 $500\text{ }\text{\AA}$ 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で $Alq_3$ を成膜速度 $3\text{ }\text{\AA}/\text{sec}$ 、膜厚 $550\text{ }\text{\AA}$ 成膜し、有機層形成を終了した。

【0046】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボートを取り除き、代わりにアルミニウムをそれぞれタングステン製ボートに $1\text{ g}$ 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで排気した時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱し、蒸発速度 $4.0\text{ }\text{\AA}/\text{sec}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 $50\text{ }\text{\AA}$ の膜厚となるまで成膜した。次に、真空層に酸素ガスを導入することで真空状態を大気圧まで戻した。そして、そのままの状態約2時間放置し、アルミニウム層を酸化した。

【0047】次に再度真空引きを行い、 $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の圧力となった時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱していき、成膜速度 $10\text{ }\text{\AA}/\text{sec}$ となるよう温度を設定し、安定したところで再度、上部シャッターを開放した。膜厚 $3000\text{ }\text{\AA}$ になったところで蒸着を終了し、ITO/ $\alpha$ -NPD/ $Alq_3$ / $Al$ 酸化層/ $Al$ 構造、発光エリア $4\text{ mm}^2$ の素子を作製した (図7)。

【0048】この素子にITOを陽極、アルミニウムを



陰極として 1.5 V の電圧を印加すると、1000  $\mu$ A の電流が流れた。また、ITO を陰極、アルミニウムを陽極として 1.5 V の電圧を印加すると 5 nA の電流が流れた。1.5 V 印加時の整流比を計算すると、 $1.1 \times 10^5$  であった。また、ESCA を用いてアルミニウム層の分析を行った結果、有機層と陰極界面でのアルミニウム酸化層の厚みは約 30 Å であり、酸化層形成を確認することができた。

【0049】(実施例 9) 酸素雰囲気中に暴露する時間が 5 時間であること以外は実施例 8 と同様な方法で作製した素子に ITO を陽極、アルミニウムを陰極として 1.5 V の電圧を印加すると、1080  $\mu$ A の電流が流れた。また、ITO を陰極、アルミニウムを陽極として 1.5 V の電圧を印加すると 8 nA の電流が流れた。1.5 V 印加時の整流比を計算すると、 $1.3 \times 10^5$  であった。

【0050】(実施例 10) アルミニウムをアルミニウム-リチウム合金とする以外は実施例 8 と同様な方法で作製した素子に ITO を陽極、アルミニウム-リチウム合金層を陰極として 1.5 V の電圧を印加すると、20 mA の電流が流れた。また、ITO を陰極、アルミニウム-リチウム合金層を陽極として 1.5 V の電圧を印加すると 60 pA の電流が流れた。1.5 V 印加時の整流比を計算すると、 $3.3 \times 10^8$  であった。

【0051】(実施例 11) この実施例では、図 8 の手段が適用される。

【0052】透明ガラス基板上に ITO を 1000 Å となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は 10  $\Omega$ /□であった。次に、所定のパターンとなるように ITO をエッチングし、ITO パターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPA で洗浄したあと、UV オゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 $\alpha$ -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン) をタンタル製のボートに 100 mg、また発光材料として Alq<sub>3</sub> をタンタル製のボートに 100 mg それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。

【0053】先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を  $2 \times 10^{-4}$  Pa の真空度となるまで排気し、到達した時点で  $\alpha$ -NPD が入ったボートを加熱していった。 $\alpha$ -NPD が蒸発速度 3 Å/s の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500 Å 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で Alq<sub>3</sub> を成膜速度 3 Å/s、膜厚 550 Å 成膜し、有機層形成を終了した。

【0054】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボートを取り除き、代わりにアルミニウムをタングステン

製ボートに 1 g 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱し、蒸発速度 5.0 Å/s で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、3000 Å の膜厚となるまで成膜し ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al 構造、発光エリア 4 mm<sup>2</sup> の素子を作製した(図 8)。

【0055】この素子を 99.9% の酸素が充填されたグローブボックス中に移動し、ガラスキャップにてこの素子の発光部を覆うように封止した。封止後、約 24 時間放置し、ITO を陽極、アルミニウムを陰極として 1.5 V の電圧を印加すると、1140  $\mu$ A の電流が流れた。また、ITO を陰極、アルミニウムを陽極として 1.5 V の電圧を印加すると 60 nA の電流が流れた。1.5 V 印加時の整流比を計算すると、 $1.9 \times 10^4$  であった。

【0056】(実施例 12) アルミニウムをアルミニウム-リチウム合金とする以外は実施例 11 と同様な方法で作製した素子に ITO を陽極、アルミニウム-リチウム合金層を陰極として 1.5 V の電圧を印加すると、25 mA の電流が流れた。また、ITO を陰極、アルミニウム-リチウム合金層を陽極として 1.5 V の電圧を印加すると 55 pA の電流が流れた。1.5 V 印加時の整流比を計算すると、 $4.5 \times 10^8$  であった。

【0057】(実施例 13) この実施例では、図 9 の手段が適用される。

【0058】透明ガラス基板上に ITO を 1000 Å となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は 10  $\Omega$ /□であった。次に、所定のパターンとなるように ITO をエッチングし、ITO パターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPA で洗浄したあと、UV オゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 $\alpha$ -NPD (N, N'-ジフェニル-N-N'-ビス(1-ナフチル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン) をタンタル製のボートに 100 mg、また発光材料として Alq<sub>3</sub> をタンタル製のボートに 100 mg それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。

【0059】先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を  $2 \times 10^{-4}$  Pa の真空度となるまで排気し、到達した時点で  $\alpha$ -NPD が入ったボートを加熱していった。 $\alpha$ -NPD が蒸発速度 3 Å/s の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、500 Å 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で Alq<sub>3</sub> を成膜速度 3 Å/s、膜厚 550 Å 成膜し、有機層形成を終了した。

【0060】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボ

ートを取り除き、代わりにアルミニウムをタングステン製ボートに1g入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}$  Paまで排気した時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱し、蒸発速度 $5.0 \text{ Å/s}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 $600 \text{ Å}$ の膜厚となるまで成膜し、ITO/ $\alpha$ -NPD/ $\text{Alq}_3$ / $\text{Al}$ 構造、発光エリア $4 \text{ mm}^2$ の素子を作製した(図9)。

【0061】この素子のITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1200 \mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $10 \text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $1.2 \times 10^5$ であった。また、ESCAを用いてアルミニウム層の分析を行った結果、有機層と陰極界面でのアルミニウム酸化層の厚みは約 $15 \text{ Å}$ であり、酸化層形成を確認することができた。

【0062】(実施例14)アルミニウムをアルミニウム-リチウム合金とする以外は実施例13と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウム-リチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $17 \text{ mA}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウム-リチウム合金層を陽極として15Vの電圧を印加すると $450 \text{ pA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.7 \times 10^7$ であった。

【0063】(実施例15)透明ガラス基板上にITOを $1000 \text{ Å}$ となるようスパッタ法により成膜した。このときのシート抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。次に、所定のパターンとなるようにITOをエッチングし、ITOパターン付ガラスを用意した。この基板を純水、IPAで洗浄したあと、UVオゾン洗浄を行い、表面を十分に洗浄した。次に、正孔輸送材料として、 $\alpha$ -NPD (N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン)をタングステン製のボートに $100 \text{ mg}$ 、また発光材料として $\text{Alq}_3$ をタングステン製のボートに $100 \text{ mg}$ それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。

【0064】先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4}$  Paの真空度となるまで排気し、到達した時点で $\alpha$ -NPDが入ったボートを加熱していった。 $\alpha$ -NPDが蒸発速度 $3 \text{ Å/s}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 $500 \text{ Å}$ 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で $\text{Alq}_3$ を成膜速度 $3 \text{ Å/s}$ 、膜厚 $550 \text{ Å}$ 成膜し、有機層形成を終了した。

【0065】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボ

ートを取り除き、代わりにアルミニウムをタングステン製ボートに1g入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4}$  Paまで排気した時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱し、蒸発速度 $30 \text{ Å/s}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 $3000 \text{ Å}$ の膜厚となるまで成膜しITO/ $\alpha$ -NPD/ $\text{Alq}_3$ / $\text{Al}$ 構造、発光エリア $4 \text{ mm}^2$ の素子を作製した。この素子のITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $1400 \mu\text{A}$ の電流が流れた。

【0066】また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $40 \text{ nA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.5 \times 10^4$ であった。

【0067】(実施例16)アルミニウムをアルミニウム-リチウム合金とする以外は実施例15と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウム-リチウム合金層を陰極として15Vの電圧を印加すると、 $20 \text{ mA}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウム-リチウム合金層を陽極として15Vの電圧を印加すると $650 \text{ pA}$ の電流が流れた。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.1 \times 10^7$ であった。

【0068】(比較例1)酸化アルミニウムを成膜しない以外は実施例1と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $2080 \mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $800 \text{ nA}$ を中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 $2.6 \times 10^2$ であった。

【0069】(比較例2) $10 \text{ Å}$ の厚みでアルミニウムを成膜した後に、酸素雰囲気曝すことなく引き続き再度アルミニウムを成膜する以外は実施例2と同様な方法により作製した有機EL素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $2100 \mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $690 \text{ nA}$ を中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 $3.0 \times 10^3$ であった。

【0070】(比較例3)実施例11と同様に有機EL素子を作製し、素子を窒素雰囲気のグローブボックス内で、発光部を覆うようにガラスキャップにて封止した。この素子のITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、 $2000 \mu\text{A}$ の電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると $990 \text{ nA}$ を中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 $2.1 \times 10^2$ であった。

【0071】(比較例4)アルミニウムの膜厚を $2000 \text{ Å}$ 成膜する以外は実施例13と同様な方法で作製した

素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、2200 $\mu$ Aの電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると900nAを中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 $2.4 \times 10^2$ であった。

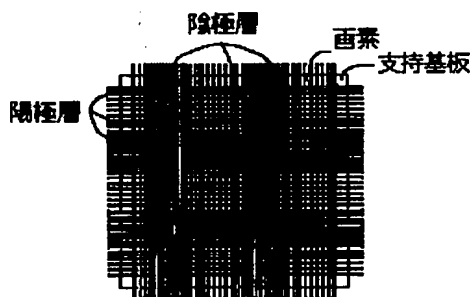
【0072】(比較例5)アルミニウムの成膜速度を5.0Åとした以外は実施例15と同様な方法で作製した素子にITOを陽極、アルミニウムを陰極として15Vの電圧を印加すると、2200 $\mu$ Aの電流が流れた。また、ITOを陰極、アルミニウムを陽極として15Vの電圧を印加すると800nAを中心として不安定な電流が観測された。15V印加時の整流比を計算すると、 $2.8 \times 10^2$ であった。

#### 【0073】

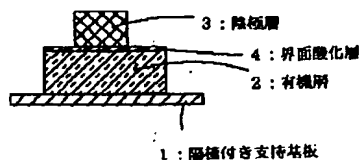
【発明の効果】以上のような、構造もしくは、方法を施した素子の第一の効果は、従来と比較しても約2桁程度の整流特性の改善が見られることにある。これは、陰極材料が有機層内へ拡散することなく界面に集約しているために理想的なショットキー障壁が形成され、その結果、リーク電流を抑制することができることを要因としている。

【0074】また、第二の効果として、この理想的ショットキー障壁形成にともない、順方向電圧約3V付近に見られる異常電流をも抑制することができる。これらの効果により、単純マトリクス型の表示素子を作製した場合に、非選択画素の点灯は無く、コントラストの向上に繋がる。

【図1】



【図6】



#### 【図面の簡単な説明】

【図1】単純マトリクスである有機EL素子の概略平面図。

【図2】図1の有機EL素子の発光過程を模式的に示したエネルギーダイアグラム図。

【図3】ダイオード特性を持つ素子をマトリクス化した場合の電流パスを示す説明図。

【図4】素子が完全なダイオード特性を持たない場合、逆方向を流れる電流パスが順方向電流以外にも流れる状態を示す説明図。

【図5】本発明による有機EL素子の一例を示す縦断面図。

【図6】本発明による他の有機EL素子の一例を示す縦断面図。

【図7】本発明の有機EL素子を製造する工程を示す説明図。

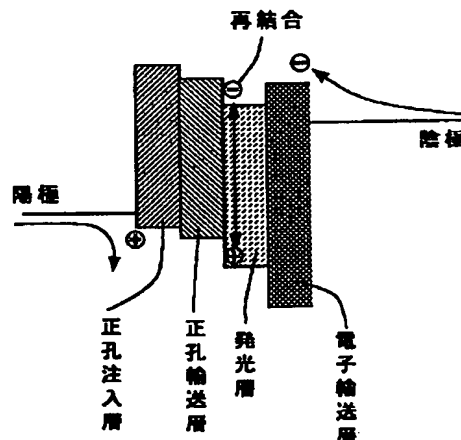
【図8】本発明によるさらに他の有機EL素子の一例を示す縦断面図。

【図9】本発明による別の有機EL素子の一例を示す縦断面図。

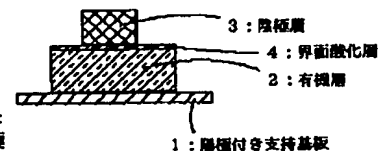
#### 【符号の説明】

- 1 陽極付き支持基板
- 2 有機層
- 3 陰極層
- 4 界面酸化層
- 5 キャップ
- 6 ガス充填領域

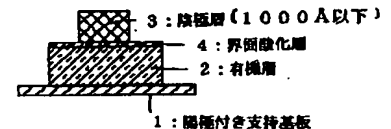
【図2】



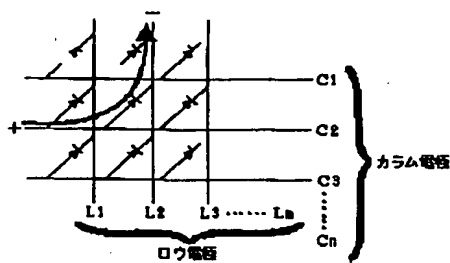
【図5】



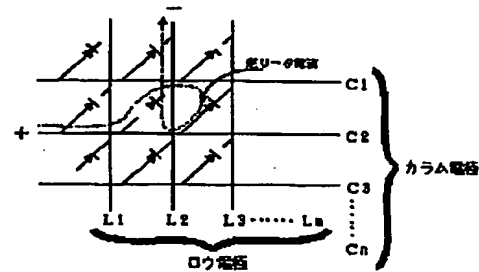
【図9】



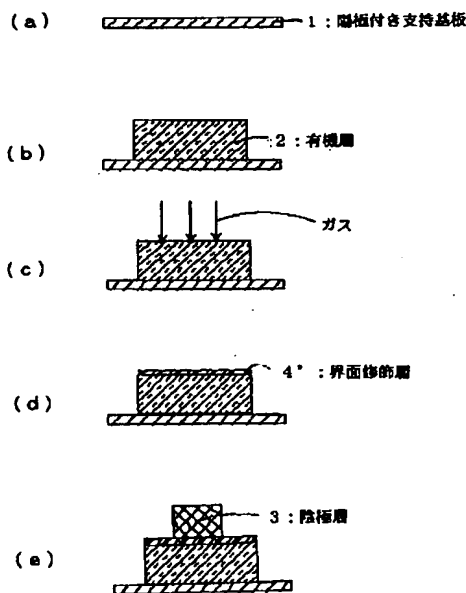
【図3】



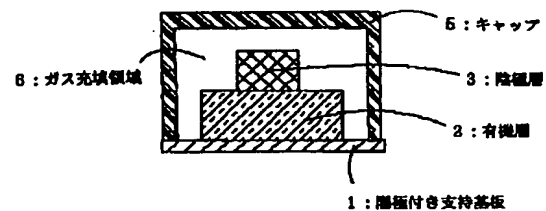
【図4】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年4月30日(1999. 4. 30)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】有機電界発光表示素子の製造方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交

差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法において、

前記有機層上に、まず酸化物を蒸着し、ついでアルミニウムを蒸着することを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法。

【請求項2】 前記陰極と前記有機層との間に酸素を含有する層を挿入する工程が、沸点2000℃以下の酸化物を抵抗加熱法にて100Å以下成膜することにより行われる請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記陰極成膜時の成膜速度が15Å/sec以上30Å/sec以下である請求項1記載の方法。

【請求項4】 陰極材料がアルミニウムであり、アルミニウムの成膜速度が20Å/secである請求項1記載の方法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、陰極と陽極との間に有機層を積層して構成され、複数の前記陰極と複数の前記陽極とが相互に交差し、各交差部における両電極間の電位差によって所定の表示を行うことを特徴とする有機電界発光表示素子の製造方法において、前記有機層上に、まず酸化物を蒸着し、ついでアルミニウムを蒸着することを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】陰極成膜時の成膜速度は、好ましくは $15 \text{ \AA}/\text{sec}$ 以上 $30 \text{ \AA}/\text{sec}$ 以下である。陰極材料は、好ましくはアルミニウムであり、この場合、アルミニウムは $20 \text{ \AA}/\text{sec}$ の成膜速度で成膜される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の方法によって得られる有機電界発光表示素子は、簡単に一例を示すと、図5に示すように、陽極付き支持基板1上に設けられた電子輸送層である有機層2と陰極層3との間に、酸素を含有する界面酸化層が介在する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点で $\alpha\text{-NPD}$ が入ったボートを加熱していった。 $\alpha\text{-NPD}$ が成膜速度 $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 $500 \text{ \AA}$ 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で $\text{Alq}_3$ を成膜速度 $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、膜厚 $550 \text{ \AA}$ 成膜し、有機層形成を終了した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボートを取り除き、代わりにアルミニウム、および酸化アルミニウムをそれぞれ別々のタングステン製ボートに $1 \text{ g}$ づつ入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気した時点で、酸化アルミニウムが入ったボートを加熱し、成膜速度 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 $10 \text{ \AA}$ の膜厚となるまで成膜した。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】次に、正孔輸送材料として、 $\alpha\text{-NPD}$  (N, N'-ジフェニル-N-N-ビス(1-ナフチル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン)をタングステン製のボートに $100 \text{ mg}$ 、また発光材料として $\text{Alq}_3$ をタングステン製のボートに $100 \text{ mg}$ それぞれ別々に用意し、別の蒸発源となるように真空蒸着装置内にセットした。先に用意した基板を同一の真空蒸着装置内にセットした後、装置内を $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度となるまで排気し、到達した時点で $\alpha\text{-NPD}$ が入ったボートを加熱していった。 $\alpha\text{-NPD}$ が成膜速度 $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ の一定速度になるまで温度をコントロールした後、上部に設けられたシャッターを開放し、成膜を開始し、 $500 \text{ \AA}$ 成膜した時点でシャッターを閉じ蒸着を終了した。同様の要領で $\text{Alq}_3$ を成膜速度 $3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、膜厚 $550 \text{ \AA}$ 成膜し、有機層形成を終了した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】次に、この有機層が成膜された基板を真空を破らずに別の真空層へ待避させ、成膜した真空層内を大気雰囲気まで戻した後、先ほど成膜した有機成膜用ボートを取り除き、代わりにアルミニウムをそれぞれタングステン製ボートに $1 \text{ g}$ 入れ、再度真空排気した。 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気した時点で、アルミニウムが入ったボートを加熱し、成膜速度 $4.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ で安定するように加熱条件を設定した。安定したところで上部シャッターを開放し、 $50 \text{ \AA}$ の膜厚となるまで成膜した。次に、真空層に酸素ガスを導入することで真空状態を大気圧まで戻した。そして、そのままの状態約2時間放置し、アルミニウム層を酸化した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0051  
【補正方法】削除  
【手続補正11】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0052  
【補正方法】削除  
【手続補正12】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0053  
【補正方法】削除  
【手続補正13】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0054  
【補正方法】削除  
【手続補正14】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0055  
【補正方法】削除  
【手続補正15】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0056  
【補正方法】削除  
【手続補正16】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0057  
【補正方法】削除  
【手続補正17】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0058  
【補正方法】削除  
【手続補正18】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0059

【補正方法】削除  
【手続補正19】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0060  
【補正方法】削除  
【手続補正20】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0061  
【補正方法】削除  
【手続補正21】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0062  
【補正方法】削除  
【手続補正22】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0063  
【補正方法】削除  
【手続補正23】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0064  
【補正方法】削除  
【手続補正24】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0065  
【補正方法】削除  
【手続補正25】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0066  
【補正方法】削除  
【手続補正26】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】0067  
【補正方法】削除